

## ⑫ 特許公報(B2)

昭61-6787

⑨ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 昭和61年(1986)2月28日
B 32 B 27/30		8115-4F	
7/02	105	6617-4F	
27/32		8115-4F	
27/34		6762-4F	
B 65 D 65/40		6727-3E	発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 包装体

⑮ 特 願 昭55-30855

⑯ 公 開 昭56-131135

⑰ 出 願 昭55(1980)3月13日

⑱ 昭56(1981)10月14日

⑲ 発 明 者 正 田 正 紀 大阪市鶴見区放出東3-3-32  
 ⑲ 発 明 者 本 間 景 介 伊丹市瑞ヶ丘4-9-6  
 ⑲ 発 明 者 斧 原 正 幸 藤沢市城南5-3-31  
 ⑲ 発 明 者 三 木 恭 輔 横浜市戸塚区飯島町2661-9  
 ⑲ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号  
 審 査 官 谷 口 操

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 多層プラスチックフィルムが、ポリアミド樹脂層、塩化ビニリデン系樹脂層、ポリオレフィン系樹脂層を含み、最外層がポリアミド樹脂或いは塩化ビニリデン系樹脂を積層した熱収縮性多層プラスチックフィルムで、該フィルムの総厚みが5μ乃至150μで、100℃の温度の雰囲気中に入れて、10秒後の寸法収縮率が縦横とも10%を越える熱収縮性多層プラスチックフィルムにて、食品被包装物を真空包装し、80℃を越える雰囲気中で、10分を越える加熱殺菌をしたことを特徴とする包装体。

2 熱収縮性多層プラスチックフィルムが、最外層からポリアミド樹脂層、接着性樹脂層、塩化ビニリデン系樹脂層、接着性樹脂層及びポリオレフィン系樹脂層から成る特許請求の範囲第1項記載の包装体。

3 熱収縮性多層プラスチックフィルムが、最外層から塩化ビニリデン系樹脂層、接着性樹脂層、ポリアミド樹脂層、接着性樹脂層及びポリオレフィン系樹脂層から成る特許請求の範囲第1項記載の包装体。

4 ポリオレフィン系樹脂層がアイオノマー樹脂である特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の包装体。

5 ポリアミド樹脂層が共重合ポリアミド樹脂である特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の包装体。

## 発明の詳細な説明

5 本発明は、加熱殺菌可能な酸素ガスバリア性に優れた熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用する包装体に関するものであり、更に詳しくは、食品被包装物をプラスチックフィルムにて真空包装した後、80℃乃至100℃の雰囲気中で、5分乃至30分の加熱殺菌する包装方法に於いて、酸素ガスバリア性に優れた塩化ビニリデン系樹脂層、ポリアミド樹脂層、ポリオレフィン系樹脂層等から成る低温熱収縮性、透明性、強靱性、衛生性等の良好な食品包装用熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用して、被包装物に折れシワのない外観良好なる包装品を得る包装体に関するものである。

近年、食品加工業界、取分け、畜肉加工、魚肉加工分野においては食品への添加物規制が厳しくなり、殺菌性の使用量を減少するか、或いはほとんど使用しなくなりつつあるので、包装体として、内容物の長期保存性、新鮮度を割保するために、酸素ガスバリア性良好であり、且つ加熱殺菌可能な包装体が求められ、一方、市場開発での販売促進面からは、透明性に優れた折れシワのな

い外観良好なる包装体が要求されている。

従来、ハム、ソーセージ等の畜肉加工品、蒲鉾等の魚肉加工品の加熱殺菌包装体として、塩化ビニリデン系樹脂収縮フィルム或はポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂との複合フィルム等が使用されて

いた。塩化ビニリデン系樹脂収縮フィルムを使用する包装体は酸素ガスバリア性に優れているが、直接被包装物である食品と接触する場合には、残存塩化ビニリデン・モノマーに食品衛生上の不安があり、又、食品被包装物を真空包装した後80℃の熱湯中で、30分間の加熱殺菌時においても、包装体に時折ピンホールが発生し、強靱性が悪いという欠点がある。

ポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂との複合フィルムを使用する包装体は、食品被包装物を真空包装した後、80℃乃至100℃の熱湯中で30分間の加熱殺菌に耐えることは可能であるが、酸素ガスバリア性が悪く、被包装物である畜肉加工品或いは魚肉加工品の可食保存期間が短かく、また複合フィルムが収縮性でないので、加熱殺菌後の包装体の外観に折れシワが発生して見栄えを悪くするという欠点がある。

かように、酸素ガスバリア性良好なること、80℃乃至100℃の雰囲気中で5分乃至30分の加熱殺菌が可能であること、耐ピンホール性良好なること、外観良好なる折れシワのない包装体を得るためプラスチックフィルムに熱収縮性を付与すること等の要求性能をすべて満たすプラスチックフィルムによる包装体は見出し得なかつたものである。

本発明者らは、酸素ガスバリア性の優れた塩化ビニリデン系樹脂が長期にわたって安定した高度の酸素ガスバリア性を有し、しかも熱湯中で、高い熱収縮性を示し、且つ長時間の加熱殺菌可能な包装用プラスチックフィルム及び包装体を得んとして研究を実施し、ポリアミド樹脂層、塩化ビニリデン系樹脂層、ポリオレフィン系樹脂層を含み最外層がポリアミド樹脂或いは塩化ビニリデン系樹脂で積層シートが100℃以下の温度で二軸延伸可能であること及びこれ等の熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用して、食品被包装物を真空包装した後、80℃乃至100℃の雰囲気中で5分乃至30分の加熱殺菌が可能であることを見出し、

更に種々検討を進めて本発明を完成させるに至つたものである。

本発明の目的は、食品被包装物が真空包装した後、80℃乃至100℃の雰囲気中で5分乃至30分の加熱殺菌に耐えて、尚且つ、酸素ガスバリア性、防湿性が長期間にわたって安定しておりしかも低温熱収縮性、透明性、耐ピンホール性、衛生性等の優れた食品包装用熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用する包装体を提供することである。

本発明に使用する熱収縮性多層プラスチックフィルムは、ポリアミド樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂層を含み最外層がポリアミド樹脂或いは塩化ビニリデン系樹脂の多層プラスチックフィルムであり、該フィルムの総厚みが5μ乃至150μであり、100℃の温度の雰囲気中に入れて、10秒後の寸法収縮率が縦横とも10%を越える熱収縮性多層フィルムを使用して、食品被包装物を真空包装した後、80℃乃至100℃の雰囲気中で、5分乃至30分の加熱殺菌が可能であることを特徴とする包装体である。ポリアミド樹脂は、共重合ポリアミド樹脂が好ましく、ε-カプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウムとの共重合体が好ましい。塩化ビニリデン系樹脂は、塩化ビニリデンのみの重合体は、軟化点が高く、加工が非常に困難なので、この欠点を補うため他のモノマー即ち塩化ビニル或はアクリロニトリルなどと共重合させて加工性の改善をはかるのが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂、等が好ましく、ポリエチレン系樹脂としては高圧法ポリエチレン、中圧法ポリエチレン等のエチレン単独重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー等が使用される。

特に、アイオノマー樹脂は、優れた水蒸気遮断性を有するのみでなく、二次加工に於けるフィルム間のヒートシールに際しても、低温ヒートシール性が優れているという長所を有している。

本発明に使用するプラスチックフィルムの総厚みは、5μ乃至150μであり、この範囲の厚みのプラスチックフィルムが、食品の収縮包装用に適している。

ポリオレフィン系樹脂層に対して、塩化ビニリデン系樹脂層の厚みは20%乃至5%程度が好まし

5

く、ポリオレフィン系樹脂層に対して、ポリアミド樹脂層の厚みは、50%乃至5%程度が好ましい。

本発明に使用する熱収縮性プラスチックフィルムは、食品の収縮包装及び加熱殺菌包装用を目的とするため、食肉加工品等の被包装物を該フィルムで造った袋に充填し、内部を真空にした後、口部をヒートシールして80℃乃至100℃程度の熱湯中或いは加熱室中に5分乃至30分間入れて、収縮包装と同時に加熱殺菌を行なう。

食品被包装物を熱収縮性プラスチックフィルムにて包装し、内部を真空にした後、食品被包装物を加熱すると、プラスチックフィルムが収縮し、食品被包装物とプラスチックフィルムが密着し、プラスチックフィルムに折れシワのない見栄えの良い包装体を得ることが出来、同時に、該外観の包装体において加熱殺菌が可能となる。

その為の熱収縮性プラスチックフィルムは、少くとも100℃の温度の雰囲気中に入れて、10秒後に縦横とも10%を越える寸法収縮率を有することが必要で、80℃乃至100℃の雰囲気中で、5分乃至30分の加熱殺菌に耐えて、ピンホールの発生がなく、ヒートシール部分の剝離が生じないものである。

食品被包装物を真空包装する方法は、単発方式或は複数方式にて行なわれ、本発明に使用されるプラスチックフィルムでつくられた袋状の内へ食品被包装物を充填し、760mmHgの真空圧力で袋内部を脱気した後、口部をヒートシールするものである。

本発明に使用する熱収縮性多層プラスチックフィルムの製造方法は、ポリアミド樹脂層と塩化ビニリデン系樹脂層とポリオレフィン系樹脂層を含み最外層がポリアミド樹脂或は塩化ビニリデン系樹脂の積層構造を有する多層プラスチックシートであつて、該多層プラスチックシートは、積層ダイから溶融押出しを行ない冷却固化し製造する方法或いはドライラミネート法により積層接着する方法或いは溶融押出し方式とドライラミネート法との両者組み合わせ方法等によつて製造し、次いで60℃乃至100℃の範囲内の延伸温度に再加熱して、縦方向に1.5倍以上、横方向に1.5倍以上、二軸延伸した後冷却することを特徴としている。

延伸前の多層プラスチックシートの積層構造と

6

して、食品被包装物を包装する最外層として、ポリアミド樹脂層或いは塩化ビニリデン系樹脂層を有することが必要である。

多層シートの共押出法には、複数の押出機を必要とし、サーキュラーダイによつてチューブ状に押出するか、又はTダイによつてフラット状に押出すかのいずれかが好ましい。

ドライラミネート方法では、積層する各樹脂層のフィルムを接着剤を使用して貼り合せて多層フラットシートとし、或は共押出し方法とドライラミネート方法との組合せでは、共押出し方法によつて2~4層等の多層押出しシートを製造し、該シートへドライラミネート方法により、さらに積層シートして多層フラットシートとする。

次いで、この等のチューブ状及びフラット状多層積層シートを60℃乃至100℃の範囲内の延伸温度に再加熱して、空気圧或いは延伸ロール或いはシート保持チャック等を使用して、縦方向に1.5倍以上、横方向に1.5倍以上二軸延伸した後冷却すると外観の良好なフィルムを製造することが出来る。

前記の各種製造方法によつて製造された本発明に使用する熱収縮性多層プラスチックフィルムにて、食肉加工品を真空包装した後、100℃熱湯中に30分浸し、加熱殺菌後も包装体には、ピンホールの発生、外観を悪くする折れシワ、包装体の破損等の何らの異常も発生せず、長期間にわたつて、被包装物の食肉加工品が保存出来た。

本発明に使用する熱収縮性多層プラスチックフィルムを製造するためには、原反の多層シートを60℃乃至100℃に加熱して、二軸延伸することが必要であり、本発明の積層構造を含む多層シートで初めてこのような低い温度に於ける二軸延伸が可能となつた。

ポリアミド樹脂の単層シートは、軟化温度附近の140℃乃至180℃に加熱すると延伸可能であるが、このような高い温度で二軸延伸したプラスチックフィルムは100℃に加熱しても殆んど収縮性を示さない。該単層シートを100℃以下の温度に加熱して延伸しようとしても、樹脂が硬いため、いわゆるネッキング現象を起すか、延伸の途中でシートが破断してしまう。

従つて、該単層シートを延伸して、100℃以下で収縮を起す低温熱収縮性プラスチックフィルム

を製造することは極めて困難である。

塩化ビニリデン系樹脂の単層シートは、生産に必要な成形時の加工性、熱安定性を保持させるためには、塩化ビニリデン系樹脂に対して、4.5重量%以上の低分子量可塑剤の添加が必要であるが、該単層シートを60~100°Cに再加熱して、二軸延伸することができ、外観の良好な熱収縮性フィルムを得ることができる。

ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂が好ましく、該単層シートを60~100°Cに再加熱して、二軸延伸することができ、外観の良好な熱収縮性フィルムを得ることができる。

特に、アイオノマー樹脂の単層シートは延伸可能温度域が極めて広く、例えば融点99°C、ビカット軟化点80°Cのエチレン-メタアクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の場合、60°C乃至95°Cの範囲内の温度、即ち融点以下の温度でも容易に二軸延伸することが出来、ネッキングを生じることなく、外観の良好な熱収縮性フィルムを得ることが出来る。

本発明に使用するプラスチックフィルムの主な効果は100°C以下の温度域において、良好な二軸延伸性を有する塩化ビニリデン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂と100°C以下の温度では二軸延伸の極めて困難なポリアミド樹脂とを接着剤及び接着性樹脂を介して積層させ、この多層積層構造によつてポリアミド樹脂の100°C以下の温度に於ける二軸延伸を可能にしたこと及びポリアミド樹脂層或いは、塩化ビニリデン系樹脂層を最外層としたため、これ等の熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用した包装体は、食品被包装物を真空包装した後、80°C乃至100°Cの雰囲気中で5分乃至30分の加熱殺菌が可能であることを見出したことにある。

異なる樹脂層を積層した多層シートの場合、一般には、各々の樹脂の延伸可能温度域が異なっている為、益々延伸可能温度域が狭くなる傾向がある。また、多層シートの場合、最も厚み比率が大きい延伸温度に於ける弾性率の高いシートが延伸温度域を支配する傾向があり、軟化温度の高いポリアミド樹脂層と積層して、100°C以下の温度に於ける二軸延伸を可能にする樹脂を見出すことは容易ではない。

塩化ビニリデン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂

は、60~100°C附近において、比較的高い弾性率を有する温度領域で、ネッキングを生じることなく二軸延伸することが可能であり、これ等の樹脂層とポリアミド樹脂層とを積層することによつて、他の組合わせでは困難であつた良好な低温二軸延伸、その結果としての低温熱収縮性の付与が可能となつたものである。

本発明に使用する熱収縮性多層プラスチックフィルムは、ポリアミド樹脂層、塩化ビニリデン系樹脂層、ポリオレフィン系樹脂層の積層構造を基本として、その他に用途に応じて、更に多層化する。

ポリアミド樹脂/接着性樹脂/塩化ビニリデン系樹脂/接着性樹脂/アイオノマー樹脂の五層積層シート、塩化ビニリデン系樹脂/接着性樹脂/ポリアミド樹脂/接着性樹脂/アイオノマー樹脂の五層積層シート、ポリアミド樹脂/接着性樹脂/塩化ビニリデン系樹脂/接着性樹脂/エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂の五層積層シート、ポリアミド樹脂/接着性樹脂/塩化ビニリデン系樹脂/接着性樹脂/低密度ポリエチレン樹脂の五層積層シート、ポリアミド樹脂/塩化ビニリデン系樹脂/接着性樹脂/エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂の四層積層シートの各々の場合、60°C乃至100°Cの温度域で二軸延伸することによつて100°C以下の雰囲気中で高い寸法収縮率を示す熱収縮性多層プラスチックフィルムを得ることができ、ポリアミド樹脂層或いは塩化ビニリデン系樹脂層が最外層に位置しているため該フィルムを使用し、食品被包装物を真空包装した後、80°C乃至100°Cの雰囲気中で5分乃至30分浸し、加熱殺菌後も包装体には、ピンホールの発生、外観を悪くする折れシワ、包装体の破損等の何らの異常もなく、長期間にわたつて、食品被包装物が保存可能であり、透明性の優れたものである。

これ等の構成の場合、良好な二軸延伸フィルムを得るためには、アイオノマー樹脂層、塩化ビニリデン系樹脂層、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂層、低密度ポリエチレン樹脂層の各々の厚みがポリアミド樹脂層より十分に厚いことが好ましい。

ポリアミド樹脂は、共重合ポリアミド樹脂で、ε-カプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウムとの共重合体が好ましく、塩化ビ

ニリデン系樹脂は65~95重量%の塩化ビニリデン及びこれと共重合可能な不飽和単量体の少なくとも一種の5~35重量%から成る共重合体であり、共重合体可能な単量体としては、塩化ビニルアクリロニトリル、アクリル酸アルキルエステル等がある。

アイオノマー樹脂は、融点85°C乃至100°Cビカット軟化点60°C乃至80°Cのエチレン-メタアクリル共重合体に $N_2$ イオン或は $Zn$ イオンを作用させた樹脂が好ましく、接着性樹脂は、ポリウレタン系樹脂が好ましい。低密度ポリエチレン樹脂は、融点105°C程度が好ましく、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂は、酢酸ビニル共重合含量が5~25重量%が好ましい。

二軸延伸の延伸倍率は、縦横とも1.5倍以上であり、好ましくは、2倍乃至4倍である。100°C

の雰囲気中に入れて、10秒後の寸法収縮率が縦横とも10%を越えるためには、1.5倍以上の延伸を必要とする。

寸法収縮率 $\alpha$ は元のフィルム長さ $l_0$ 、一定温度の雰囲気中に入れて、一定時間後のフィルムの長さを $l$ とすると

$\alpha = 100 \cdot (l_0 - l) / l_0$  (%) で定義される値である。

本発明に使用するプラスチックフィルムの熱収縮率は、70°C乃至90°Cの雰囲気中に入れて、10秒後の寸法収縮率が20%乃至50%であることが好ましい。このようなフィルムを得る為には、縦横とも2倍乃至4倍の二軸延伸を60°C乃至100°Cの温度で行なうのが好ましい。

次に本発明の実施例を述べる。

第1表に本発明の実施例及び比較例を示す。

第 1 表

No.	フイルム構成	最適延伸 温度域(℃)	厚み構成 (μ)	フイルム外観	熱収縮性	酸素ガス 透過性 (cc/m <sup>2</sup> /24 hr-atm)	包装体加熱試験性		耐ピン ホール 性	包装体 の総合 評価
							80℃ 5分	100℃, 30分		
1	PA/*/PVDC/*/*/アイオノマー	60~100	7/2/5/2/24	良好	良好	良好 30	良好	良好	良好	良好
2	PVD/*/*/PA/*/*/アイオノマー	60~100	5/2/7/2/24	良好	良好	良好 30	良好	良好	良好	良好
3	PA/*/*/PVDC/*/*/EVA	60~100	7/2/15/2/14	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
4	PA/*/*/PVDC/*/*/PE	60~100	7/2/15/2/14	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
5	PA/PVDC/*/*/EVA	60~100	7/15/2/16	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
6	PA/*/*/PE	—	10/5/25	良好	不良	不良 100	良好	良好	良好	不良
7	PVDC	60~100	40	良好	良好	良好 18	良好	不良	不良	不良
8	PVDC/*/*/アイオノマー	60~100	5/2/33	良好	良好	良好 30	不良	不良	—	不良
9	アイオノマー/*/*/PVDC/*/*/EVA	60~100	15/2/5/2/16	良好	良好	良好 30	不良	不良	—	不良

ここで PA…共重合ポリアミド樹脂, e-カプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウムとの共重合体(融点:190℃)

PVDC…塩化ビニリデン系樹脂

※……………ドライラミネート用ポリウレタン系接着剤

アイオノマー……エチレン-メタクリル酸共重合体(融点:99℃)

EVA……エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂(酢酸ビニルの共重合含量 7重量%)

PE………低密度ポリエチレン樹脂(融点:105℃)

※※……………変成エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着性樹脂である。

第1表に示したNo.1乃至No.5及びNo.8, No.9のフィルムは原反シートはいずれもドライラミネート法によつて、各々の単層シートをポリウレタン系接着剤にて貼り合わせて160 $\mu$ の厚さのシートをつくつた。No.5においては、ポリアミド樹脂層へ塩化ビニリデン系樹脂層を積層した160 $\mu$ の複合シートを使用した。

No.6は共押し法による複合シート、原反で、No.7は押し法によるシートでいずれも160 $\mu$ である。

次いで二軸延伸装置により、シートを再加熱した後、縦横とも各々2倍に延伸して、約40 $\mu$ の厚さのフィルムをつくり、延伸性、熱収縮性、酸素ガスバリア性、包装体加熱試験性、耐ピンホール性等を評価した。

最適延伸温度域とは延伸中にフィルムの破断が生じることなく、外観が比較的良好なフィルムを延伸することの出来る温度域のことである。フィルム外観は透明性、平滑性が良く、延伸ムラのないものを良好とし、ネッキングによる延伸ムラが生じているもの、平滑性、透明性の悪いものを不良とした。

フィルムの各層厚みは、構成順序と厚み構成の順序は、それぞれ左から右へ対応させて表わしている。

熱収縮性は、沸騰水中にフィルムを入れて、10秒後に取り出して冷却し、煮沸前後で縦横とも10%を越える寸法収縮率を示すものを良好とし、それ以下のものを不良とした。

酸素ガスバリア性は、試験方法ASTM-D-1434に準拠し、20°C乾燥状態での測定値であり、30cc/M<sup>2</sup>・24hr・atm以下では、酸素ガスバリア性は良好である。

包装体加熱試験性は、前述の各種フィルムを縦13cm横13cmの三方シールの袋形状に加工し、該袋中に食品被包装物として重量約200gの突起を有する下安定の食肉加工品である焼豚を充填し、760mmHgの真空圧力で袋内部を脱気した後、口部を脱気状態において加熱シールする。シール方法としては、130°Cに加熱した熱板シーラーを使用する。

かようにして得られた包装体を80°C或いは100°Cの熱水中に5分或いは30分間収縮包装と同時に加熱を行ない、試験数量は、同一試験水準で10個

とする。

加熱後、シール部破れ、ピンホール等による真空もれが全くないものを良好とし、10個中1個でも真空もれ等の発生したものを不良としている。

耐ピンホール性試験は、包装体加熱試験において、良好と判定された焼豚被包装物を高さ2mの位置から、平滑なモルタル上に自然落下させ、シール部破れ、ピンホール等による真空もれが全くないものを良好とし、同一試験水準10個中1個でも真空もれ等の発生したものを不良としている。

従つて、耐ピンホール性試験は、包装体加熱試験において、良好と判定された被包装物のみにおいて試験している。

包装体としての総合評価では、熱収縮性、酸素ガスバリア性、包装体加熱試験性、耐ピンホール性のすべてにおいて良好なものを良好とし、いずれかに不良を含むものを不良としている。

第1表において、共重合ポリアミド樹脂は、融点190°Cの宇部興産(株)製ナイロンであり、塩化ビニリデン系樹脂は、少量の可塑剤、安定剤を含む塩化ビニリデンと塩化ビニル(80/20)の共重合体であり、ドライラミネート用ポリウレタン系接着剤は、武田薬品(株)製のタケラックであり、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂は、住友化学(株)製エバテートで、共重合体中の酢酸ビニル含量は、7重量%であり、低密度ポリエチレン樹脂は、融点105°Cの住友化学(株)製スミカセンであり、変成エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着性樹脂は、三井石油化学(株)製アドマーである。

実施例のNo.1乃至No.5で明らかのように本発明の熱収縮性多層プラスチックフィルムを使用した包装体は、透明性、低温熱収縮性による折れシワのない包装体外観、酸素ガスバリア性が極めて良好であり、且つ80°C乃至100°Cの雰囲気中で5分乃至30分の加熱が可能となる包装体となる。比較例のNo.6乃至No.9で明らかのように、最外層に無延伸性ポリアミド樹脂層を含む包装体は、包装体加熱試験には耐えるが、熱収縮性がなく、酸素ガスバリア性が不良となることが判明し、塩化ビニリデン系樹脂層フィルムは、包装体加熱試験において、80°C、5分の加熱には耐えるが、耐ピンホール性では不良となる事が判明し、ポリアミド樹脂層を含まない包装体は、包装体加熱試験性が不良となることが判明し、これ等の包装体は、外

15

観、低温熱収縮性、酸素ガスバリア性、包装体加  
熱試験性、耐ピンホール性等のすべてを満足する

16

包装体とはならないものである。



PTO 06-7120

Japanese Kokoku Patent  
No. Sho 61[1986]-6787

**PACKAGING MATERIAL**

Masanori Aida et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C.                      OCTOBER 2006  
TRANSLATED BY THE MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (B2)  
KOKOKU PATENT PUBLICATION NO. SHO 61[1986]-6787

Int. Cl. <sup>4</sup> :	B 32 B 27/30 7/02 27/32 27/34 B 65 D 65/40
Sequence Nos. for Office Use:	8115-4F 6617-4F 6762-4F 6727-3E
Filing No.:	Sho 55[1980]-30855
Filing Date:	March 13, 1980
Kokai No.:	Sho 56[1986]-131135
Date Laid Open for Public Inspection:	October 14, 1981
Publication Date:	February 28, 1986
No. of Inventions:	1 (Total of 8 pages)

PACKAGING MATERIAL

[Hohsohtai]

Inventors:	Masanori Aida et al.
Applicant:	Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

1. A heat-shrinkable multilayer plastic film where the multilayer plastic film includes a polyamide resin layer, a vinylidene chloride resin layer, and a polyolefin resin layer and the outer-most layer is laminated with either a polyamide resin or a vinylidene chloride resin, which packaging material is characterized by the fact that food items are vacuum packed with a heat-shrinkable multilayer plastic film having a total thickness in the range of 5  $\mu\text{m}$  to 150  $\mu\text{m}$  and having thermal shrinkage factor that exceeds 10% after 10 sec in an environment with a temperature of 100°C in both directions and a sterilization treatment under heat that exceeds 80°C is applied for at least 5 min.
2. The packaging material described in Claim 1 of the invention in which the multilayer plastic heat-shrinkable film comprises a polyamide resin layer, an adhesive resin layer, a vinylidene chloride resin layer, an adhesive resin layer, and a polyolefin resin layer starting from the outer-most layer.
3. The packaging material described in Claim 1 of the invention in which the multilayer plastic heat-shrinkable film comprises a vinylidene chloride resin layer, an adhesive resin layer, a polyamide resin layer, an adhesive resin layer, and a polyolefin resin layer starting from the outer-most layer.
4. The packaging material described in Claims 1-3 of the invention in which the polyolefin resin layer is an ionomer resin.
5. The packaging material described in Claims 1-3 of the invention in which the polyamide resin layer is a polyamide copolymer resin.

### Detailed explanation of the invention

The present invention pertains to a packaging material that utilizes a multilayer plastic heat-shrinkable film having an excellent oxygen gas barrier characteristic that accommodates a sterilization treatment under heat and the invention further pertains to a packaging material capable of providing packaging of goods with an excellent appearance and an absence of crimping and wrinkles in the packaging of the packed item using a multilayer plastic heat-shrinkable film for packaging of food items which has excellent low-temperature heat-shrink characteristics, high transparency, strength, and sterilizability comprising a vinylidene chloride resin layer, polyamide resin layer, polyolefin resin layer, etc., and having an excellent oxygen gas barrier performance in a packaging method comprising a vacuum pack packaging material for food items consisting of a plastic film, and a sterilization treatment under heat is provided in an environment with a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min.

---

\* [The numbers in the right margin indicate pagination of the original text.]

Stricter restrictions regarding regulation of additives used in food items, especially, in the field of processing of beef and fish, are being enforced in recent years, and use of bactericidal materials is being reduced and hardly any are used; thus, in order to insure long storage life of the contents and to maintain freshness, a packaging material having an excellent gas barrier property that accommodates a sterilization treatment under heat is required for the packaging material, and furthermore, a packaging material having excellent transparency and absence of wrinkling and having an excellent appearance is required from the standpoint of sales appeal in the market.

In the past, as a packaging material that accommodates sterilization treatment under heat and used for packaging of processed meats such as beef, ham, and sausage and processed fish meat such as fish cakes, films such as a vinylidene chloride type shrinkable resin films and composite films of a polyamide resin and polyethylene resin have been used. /2

Packaging materials that utilize a vinylidene chloride resin shrink film have an excellent oxygen barrier property, but food sanitation of the residual vinylidene chloride monomer poses a problem when the packaging is used in direct contact with the food items to be wrapped; furthermore, formation of pinholes takes place at the time of sterilization under heat in hot water at 80°C for 30 min after vacuum packaging of the food items to be wrapped, in some cases, and the rigidity is poor.

On the other hand, in packaging materials that utilize a composite film of a polyamide resin and a polyethylene resin, the film is capable of withstanding the sterilization treatment under heat in hot water at 80-100°C for 30 min after vacuum packaging of the food items to be wrapped, but the oxygen barrier property of the film is poor, and the expiration date of food items wrapped in it such as processed meats and processed fish must be shortened, and furthermore, crimping and wrinkling is likely to occur in the packaging material after the sterilization treatment under heat since the aforementioned composite film is not a shrinkable film and as a result, the appearance becomes inferior.

As a result, a packaging material comprising a plastic film that satisfies all of the requirements, for example, having an excellent oxygen barrier property, accommodating a sterilization treatment under heat for 5-30 min at a temperature in the range of 80-100°C, having excellent pinhole resistance, having an excellent appearance with an absence of crimping and wrinkling, etc., has not been known in the past.

As a result of much research done by the present inventors in an effort to produce a plastic film for packaging and a packaging material having a stable long-term oxygen barrier property, high heat-shrinkage in hot water and the ability to withstand a long sterilization treatment under heat using a vinylidene chloride resin having an excellent oxygen barrier property, the inventors discovered that a laminated sheet containing a polyamide resin layer, a vinylidene chloride resin, and a polyolefin resin layer, and having the outer-most layer be either a polyamide resin or a

vinylidene chloride resin, could be drawn biaxially at a temperature of 100°C or below and that a sterilization treatment under heat could be provided in an environment with a temperature in the range of 80°-100°C for 5-30 min after vacuum packing the food items to be wrapped with the aforementioned multilayer plastic heat-shrinkable film, and further study led to the present invention.

The purpose of the present invention is to provide a packaging material that utilizes a multilayer plastic heat-shrinkable film having an excellent oxygen gas barrier characteristic and long-term moisture resistance and which is capable of withstanding a sterilization treatment under heat in an environment with a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min after packaging the food item, and at the same time, having an excellent low-temperature shrinkage characteristic, high transparency, high pinhole resistance, and high sterilizability.

The multilayer plastic heat-shrinkable film used in the present invention is a packaging material characterized by the fact that food item is vacuum packed in a heat-shrink multilayer plastic film having a total thickness in the range of 5-150  $\mu\text{m}$  and having a thermal shrinkage factor that exceeds 10% in both directions after 10 sec in an environment with a temperature in the range of 100°C and capable of undergoing a sterilization treatment under heat at a temperature that exceeds 80°C for at least 5 min; furthermore it is a multilayer plastic heat-shrink film that includes a polyamide resin layer, a vinylidene chloride resin layer, and a polyolefin resin layer and the outermost layer is laminated with either a polyamide resin or a vinylidene chloride resin. It is desirable when the polyamide resin is a copolymer polyamide resin and a copolymer comprising  $\epsilon$ -caprolactam and adipic acid hexamethylene diammonium is further desirable. The softening point is high and fabrication is difficult when a vinylidene chloride resin is used alone; thus it is desirable when the vinylidene chloride resin is copolymerized with other monomers such as vinyl chloride and acrylonitrile to improve the ease of fabrication.

For the polyolefin resin, polyethylene resins, etc., are desirable and as examples of polyethylene resins, ethylene homopolymers such as high-pressure method polyethylene and medium-pressure method polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer ionomers, etc., can be used.

Especially, ionomer resins have excellent moisture blocking characteristics as well as an excellent low-temperature heat sealing characteristic at the time of heat sealing between films during the course of a secondary fabrication process.

The total thickness of the plastic film used in the present invention is in the range of 5  $\mu\text{m}$  to 150  $\mu\text{m}$  and a plastic film having a thickness in the aforementioned range is suitable to be used for heat-shrink-packaging of food items.

It is desirable when the thickness of the vinylidene chloride resin layer is in the range of approximately 20-5% for the polyolefin resin layer and the thickness of the polyamide resin layer is in the range of approximately 50-5% for the polyolefin resin layer.

The multilayer plastic heat-shrinkable film of the present invention is used for shrink packaging and packaging for sterilization treatment under heat of food items, and the food items to be wrapped such as processed meat products is placed inside a bag comprising the aforementioned film, a vacuum treatment is provided for the interior, the opening is heat-sealed; then, the bag is placed in hot water or a heating chamber and held at a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min to achieve shrink packaging and sterilization treatment at the same time.

When food items are packaged with a heat-shrinkable plastic film, a vacuum treatment is provided for the food items to be wrapped and when they are heated, the plastic film undergoes shrinkage and the food items to be wrapped and plastic film are forced into close contact and a packaging material with an absence of crimping and wrinkling of the plastic film is desired so that a sterilization treatment under heat can be achieved at the same time as packaging, and a packaged item having excellent appearance can be produced.

In order to achieve the aforementioned effect, it is necessary for the heat-shrinkable plastic film to have a two-dimensional shrinkage factor of at least 10% in an environment with a temperature of at least 100°C for 10 sec, and for it to be capable of withstanding a sterilization treatment under heat in an environment with a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min; furthermore, an absence of formation of pinholes and peeling in the heat-seal area is required.

Vacuum packaging for food items is achieved either by a one-shot system or a multiple-shot system, and the food item to be wrapped is placed in a bag made of the plastic film of the present invention, a vacuum of 760 mmHg is applied and evacuation of the bag is achieved and a heat-seal is provided for the opening.

The manufacture of the multilayer plastic heat-shrinkable film used in the present invention is characterized by the fact that production of a multilayer plastic sheet that includes a polyamide resin layer, a vinylidene chloride resin layer, and a polyolefin resin layer, and the outer-most layer is laminated with either a polyamide resin or a vinylidene chloride resin is achieved by a method where the aforementioned multilayer plastic sheet is hot-melt extruded from a lamination die and chilled to solidify, a lamination bonding method where lamination is done by means of a dry lamination process, or a method that combines the above two methods, then, biaxial drawing is done 1.5 times in the vertical direction and then, 1.5 times in the horizontal direction at a drawing temperature in the range of 60-100°C; then, chilling is done.

For the lamination structure of the multilayer plastic sheet before drawing, it is necessary for the outer-most layer of the packaging material to be used for packaging of food items to be either a polyamide resin or a vinylidene chloride resin.

For coextrusion of the multilayer sheet, multiple extruders are required, and it is desirable when the extrusion is done by a circular die to extrude the material in a tube-like state or to use a T-die to extrude the material as a flat sheet.

In the dry lamination method, films of each resin layer to be laminated are bonded with an adhesive to form a multilayer flat sheet, and in the combination of a coextrusion method and a dry lamination method, a multilayer extrusion sheet of 2-4 layers can be produced by means of a coextrusion process; then, sheets can be further laminated onto the aforementioned sheet by the dry lamination method to form a multilayer flat sheet.

Furthermore, the aforementioned tube-like or flat multilayer laminated sheet is heated to a drawing temperature in the range of 60-100°C and biaxial drawing is done 1.5 times in the vertical direction and then, 1.5 times in the horizontal direction at a drawing temperature in the range of 60-100°C using either air pressure, drawing rolls, or a sheet retaining chuck, and then, chilling is provided to produce a film having an excellent appearance.

When food items, vacuum-packed using the multilayer plastic heat-shrinkable film of the present invention produced by the aforementioned manufacturing process, are placed in hot water heated to 100°C and a sterilization treatment under heat is provided, formation of pinholes, crimping, and wrinkles, and damage to the packaging material are absent and a packaging material with excellent appearance and capable of storing the food items to be wrapped for a long time is achieved.

In order to produce the multilayer plastic heat-shrinkable film used in the present invention, it is necessary to heat the raw material multilayer sheet to a temperature in the range of 60-100°C and conduct biaxial drawing, and when the multilayer sheet having the laminated structure of the present invention is used, biaxial drawing at the aforementioned low temperature is made possible for the first time.

Drawing of a sheet comprising a single layer of polyamide resin is possible when it is heated to a temperature in the range of 140-180°C, which is near the softening point of the aforementioned resin, but hardly any shrinkage is achieved in a plastic film even when heated to 100°C when the biaxial drawing is done at the aforementioned high temperature. When an attempt is made to draw the single-layer sheet by heating to a temperature of 100°C or below, the phenomenon referred to as necking takes place, or rupturing of the sheet occurs at the time of drawing since the resin is too hard.

As explained above, production of a low-temperature heat-shrinkable plastic film that undergoes shrinkage at a temperature of 100°C or less through drawing of a single layer sheet is extremely difficult.

In order to provide a sufficient processability and thermal stability for fabrication, it is necessary to add at least 4.5 wt% of a plasticizer with a low molecular weight for the vinylidene chloride resin, and in this case, the aforementioned single layer sheet can be heated to a temperature in the range of 60-100°C for a second time and biaxial drawing can be provided to produce a heat-shrinkable plastic film having an excellent appearance.

For the polyolefin resin, a polyethylene resin is desirable and the aforementioned single layer sheet can be heated to a temperature in the range of 60-100°C for a second time and biaxial drawing is done to produce a heat-shrinkable plastic film having excellent appearance.

Especially, in a single layer sheet of an ionomer resin, the temperature range that can be used for drawing is very wide, and for example, in the case of an ethylene-methacrylic acid a copolymer type ionomer resin having a melting point of 99°C and Vicat softening point of 80°C, biaxial drawing can be easily done at a temperature in the range of 60-95°C, in other words, a temperature below the melting point of the resin, and production of a shrink film with an absence of necking and having excellent appearance is made possible.

The main effect of the plastic film of the present invention is achieved by laminating by means of an adhesive, a vinylidene chloride resin and a polyolefin resin, which has excellent biaxial drawing characteristics at temperatures of 100°C and below, and a polyamide resin, which presents great difficulty when biaxial drawing is attempted at temperatures below 100°C, and biaxial drawing of the polyamide resin is achieved through the aforementioned multilayer laminated structure, and furthermore, the outer-most layer comprises a polyamide resin layer or a vinylidene chloride resin; thus, a packaging material utilizing the aforementioned packaging material can be subjected to a sterilization treatment under heat at a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min after vacuum packaging of the food items to be wrapped.

In a multilayer sheet laminated with different types of resin layers, in general, the temperature range at which drawing can be done is likely to be reduced since the temperature range that is suitable for drawing of each resin is different. Furthermore, the thickness ratio is highest in the case of a multilayer sheet, but the drawing is likely to be influenced by the sheet having a high elastic modulus at the drawing temperature; thus, it is not easy to select a resin that is suitable for biaxial drawing at a temperature of 100°C or below upon laminating with a polyamide resin layer having a high softening temperature.

When a vinylidene chloride resin and polyolefin resin are used, biaxial drawing at a temperature range where the high elastic modulus is relatively high, in other words, at a temperature in the range of 60-100°C, can be achieved without necking, and when the aforementioned resin layers and a polyamide resin layer are laminated, low-temperature biaxial drawing, which has been difficult when other combinations are used, is made possible, and as a result, thermal shrinkage under low heat is made possible.



In the packaging material used in the present invention, a laminated structure comprising a polyamide resin layer, a vinylidene chloride resin, and a polyolefin resin is used as the basic structure and further layers may be laminated according to intended application.

When biaxial drawing is done for each of the following sheets: a five-layer laminated sheet consisting of polyamide resin/adhesive resin/vinylidene chloride resin/adhesive resin/ionomer resin, a five-layer laminated sheet consisting of vinylidene chloride resin/adhesive resin/polyamide resin/adhesive resin/ionomer resin, a five-layer laminated sheet consisting of polyamide resin/adhesive resin/vinylidene chloride resin/adhesive resin/ethylene-vinyl acetate copolymer resin, a five-layer laminated sheet consisting of polyamide resin/adhesive resin/vinylidene chloride resin/adhesive resin/low-density polyethylene resin, and a four-layer laminated sheet consisting of polyamide resin/vinylidene chloride resin/adhesive resin/ethylene-vinyl acetate copolymer resin at a temperature in the range of 60-100°C, production of a packaging material that exhibits high dimensional shrinkage at a temperature in the range of 100°C or below is made possible, and furthermore, either a polyamide resin layer or a vinylidene chloride resin is formed as the outermost layer; thus, when the aforementioned film is used and vacuum packing is done for food items in an environment with a temperature in the range of 80-100°C for 5-30 min so as to provide a sterilization treatment under heat, the packaging material is without pinholes, crimping, wrinkles, and other damage, even after the sterilization treatment under heat and storage of the wrapped food items can be done for a long time, and furthermore, the film also has excellent transparency.

In the case of the aforementioned structures, it is desirable when the thickness of each the ionomer resin layer, vinylidene chloride resin, ethylene-vinyl acetate copolymer resin layer, and low-density polyethylene resin layer is sufficiently higher than that of a polyamide resin layer in order to produce a suitable biaxially drawn film.

For the polyamide resin, a copolymer polyamide resin and a copolymer with  $\epsilon$ -caprolactam and adipic acid hexamethylene diammonium is desirable, and furthermore, the vinylidene chloride resin is a copolymer comprising 65-95 wt% of vinylidene chloride and 5-35 wt% of at least one type of a copolymeric unsaturated monomer, and for the copolymeric monomer, vinyl chloride acrylonitrile, alkyl ester acrylate, etc., can be mentioned.

For the ionomer resin, a resin prepared by reacting ethylene-methacrylate copolymer having a melting point in the range of 85-100°C and having a Vicat softening point in the range of 60-80°C with an Na ion or a Zn ion is desirable and for the adhesive resin, a polyurethane resin is desirable. It is desirable when the melting point of the low density polyethylene resin is approximately 105°C and it is desirable when the ethylene-vinyl acetate copolymer resin has a vinyl acetate copolymer content in the range of 5-25 wt%.

The drawing ratio of the biaxial drawing is at least 1.5 times in both directions, and in the range of 2-4 times is even more desirable. For the dimensional shrinkage factor 10 sec after placing the packaging material in an environment of 100°C to exceed 15% in both directions, a drawing ratio of at least 1.5 times is required.

When the length of the initial film is defined as  $l_0$ , and the length of the film after a specific time in an atmosphere of a specific temperature is defined as  $l$ , the dimensional shrinkage factor  $\alpha$  is the value defined by the equation below.

$$\alpha = (l_0 - l) / l_0 (\%)$$

For the thermal shrinkage factor of the plastic film used in the present invention, it is desirable when the dimensional shrinkage factor is in the range of 20-50% 10 sec after placing the plastic film in an environment with a temperature in the range of 70-90°C. In order to produce the aforementioned film, it is desirable when biaxial drawing is done at a drawing ratio in the range of 2-4 times in both directions at a temperature in the range of 60-100°C.

Working examples of the present invention are described below.

Working examples and comparative examples of the present invention are shown in Table I below.

Table I

例	No.	フイルム構成	最適延伸温度域(°C)	厚み構成(μm)	フイルム外観	熱収縮性	酸素ガス透過率(100°C/24hr.atm)	包装体加熱試験性		耐ビンホール性	包装体の総合評価
								80°C 5分	100°C 30分		
実 施 例	1	PA/*/PVDC/*/T1*/マ-	60~100	7/2/5/2/24	良好	良好	良好 30	良好	良好	良好	良好
	2	PVD/*/PA/*/T1*/マ-	60~100	5/2/7/2/24	良好	良好	良好 30	良好	良好	良好	良好
	3	PA/*/PVDC/*/EVA	60~100	7/2/15/2/14	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
	4	PA/*/PVDC/*/PE	60~100	7/2/15/2/14	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
	5	PA/PVDC/*/EVA	60~100	7/15/2/16	良好	良好	良好 20	良好	良好	良好	良好
比 較 例	6	PA/**/PE	—	10/5/25	良好	不良	不良 100	良好	良好	良好	不良
	7	PVDC	60~100	40	良好	良好	良好 18	良好	不良	不良	不良
	8	PVDC/*/T1*/マ-	60~100	5/2/33	良好	良好	良好 30	不良	不良	—	不良
	9	T1*/マ-/*/PVDC/*/EVA	60~100	15/2/5/2/16	良好	良好	良好 30	不良	不良	—	不良

Key: 1 Film structure  
2 Optimum drawing temperature range (°C)  
3 Thickness structure (μm)

- 4 Film appearance
- 5 Thermal shrinkage characteristic
- 6 Oxygen barrier property (carbon atoms/m<sup>2</sup>·24 hr· atmosphere)
- 7 Packaging material heat test
- 8 Pinhole resistance
- 9 Total evaluation of packaging material
- 10 80°C 5 min
- 11 100°C 30 min
- 12 Working Examples
- 13 PA/\*/PVDC/\*/Ionomer
- 14 Very good
- 15 PVD/\*/PA/\*/Ionomer
- 16 Comparative Examples
- 17 Inadequate
- 18 PVDC/\*/Ionomer
- 19 Ionomer/\*/PVDC/\*/EVA

In this case, PA ... Copolymer polyamide resin, a copolymer of  $\epsilon$ -caprolactam and adipic acid hexamethylene diammonium (melting point: 190°C)

PVDC ... vinylidene chloride resin

\* ... Polyurethane type adhesive for dry lamination

Ionomer ... Ethylene-methacrylic acid copolymer (melting point: 99°C)

EVA ... Ethylene-vinyl acetate copolymer resin (vinyl acetate copolymer content of 7 wt%)

PE ... Low-density polyethylene resin (melting point: 105°C)

\*\* ... Modified ethylene-vinyl acetate copolymer type adhesive resin.

In raw material sheets of No. 1-No. 5, No. 8 and No. 9 shown in Table 1, each single layer sheet was bonded with a polyurethane type adhesive by a dry lamination process to form a sheet with a thickness of 160  $\mu$ m. In No. 5, a composite sheet of 160  $\mu$ m was formed in which a vinylidene chloride resin is laminated with a polyamide resin layer.

No. 6 is a composite sheet produced by a coextrusion process and is a raw material, and No. 7 is a sheet produced by an extrusion process and the thickness is 160  $\mu$ m in each case.

The sheet was heated for a second time in a biaxial tenter, and drawing was done in both directions to form a film with a thickness of approximately 40  $\mu$ m and an evaluation was done for the drawing property, thermal shrinkage characteristic, oxygen barrier property, heat testing as a packaging material, pinhole resistance, etc.

The optimum drawing temperature range means temperature range at which drawing of the film is achieved with a relatively good appearance without rupturing of the film during the course of the drawing. As for the film appearance, those having excellent transparency and flatness and

with an absence of non-uniform drawing are defined as very good and those with an absence of uniformity due to necking and inferior flatness and transparency are defined as inadequate.

The thickness of each layer of the film, order of the layer structure, and thickness of the film are shown in correspondence from left to right, respectively.

As for the heat-shrink characteristic, a film is placed inside boiling water and retrieved after 10 sec and cooled, then, those having a dimensional shrinkage factor that exceeds 10% in both directions before and after boiling are defined as very good and those with values below the aforementioned value are defined as poor.

The oxygen barrier property is based on the test method specified in ASTM-D-1434, and is a value measured under a dry state at 20°C and when the aforementioned value is 30 cc/M<sup>2</sup> · 24 hr-atm or higher, the oxygen barrier property is defined as very good.

In the heat test for packaging materials, each of the aforementioned films was formed into a bag three sides of which are sealed and having a length of 13 cm and width of 13 cm, and as food items to be wrapped, roasted pork with a weight of approximately 200 g and having a non-uniform unstable shape was placed in the aforementioned bag, evacuation was done for the bag under a vacuum of 760 mm Hg, and heat sealing was done for the opening in the evacuated state. For the sealing method used in this case, a hot plate sealer heated to a temperature of 130°C was used.

The packaging material produced as described above was heated in hot water at a temperature of either 80°C or 100°C for either 5 min or 30 min and shrink-packaging was achieved, and the number of test pieces used in this case was 10 test pieces for each size.

After heating, an examination was done for rupturing of the seal or leakage due to pinholes, etc., and those with problems such as air leakage were found in even one sample piece among 10 sample pieces were defined as inadequate. For the pinhole resistance test, the packaging materials containing roast pork that passed the aforementioned heating test for a packaging material were dropped spontaneously onto flat concrete from a height of 2 m, and those with complete absence of air leakage as a result of rupturing of the sealed area or pinholes are defined as very good, and those with problems such as air leakage were found in even one sample piece among 10 sample pieces were defined as inadequate.

Therefore, a pinhole resistance test was conducted for the packaging materials judged as very good in the heat-treatment test for the packaging material alone.

In the total evaluation as a packaging material, those that exhibit good results in the heat-shrink characteristic, oxygen barrier property, heat-treatment test for packaging material, and pinhole resistance are defined as very good and those with one or the other characteristic failing to meet the criteria are defined as inadequate.

In Table 1, the copolymer polyamide resin is a nylon with a melting point of 190°C produced by Ube Kosan Co., Ltd., and the vinylidene chloride resin is a copolymer of vinylidene

chloride and vinyl chloride (80/20) containing a small amount of plasticizer and stabilizer, and the polyurethane type adhesive used for dry lamination is Takelac [transliteration] produced by Takeda Chemical Co., Ltd., and the ethylene-vinyl acetate copolymer resin is Evatate [Transliteration] produced by Sumitomo Chemical Co., Ltd., and furthermore, the vinyl acetate content in the copolymer is 7 wt%, and the low-density polyethylene resin is Sumikasen [Transliteration] with a melting point of 105°C produced by Sumitomo Chemical Co., Ltd., and the modified ethylene-vinyl acetate copolymer type adhesive resin is Adomer [transliteration] produced by Mitsui Petrochemical Co., Ltd., respectively.

As clearly shown in No. 1 to No. 5 of the working examples, packaging materials utilizing the multilayer plastic heat-shrinkable film of the present invention exhibit excellent transparency, excellent appearance of the packaging material with an absence of crimps and wrinkles due to low-temperature heat-shrink characteristic and excellent oxygen barrier property, and furthermore, the packaging material can be heated in an atmosphere with a temperature in the range of 80°C to 100°C for 5 min to 30 min. As clearly shown in No. 6 to No. 9 of the comparative examples, in packaging materials having an amorphous polyamide resin for the outer-most layer undergo a heat test for the packaging material, but heat-shrink characteristic is absence and oxygen barrier property is inadequate, and a vinylidene chloride resin is capable of withstanding a heat-treatment at 80°C for 5 min, but pinhole resistance is inadequate, and in a packaging material with an absence of a polyamide resin layer, the heating test for packaging material becomes inadequate, and the aforementioned packaging materials fail to form packaging materials that satisfy all of the good appearance, low-temperature heat-shrink characteristic, oxygen barrier property, heating test for packaging material, pinhole resistance, etc.